

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
28 de Noviembre de 2002 (28.11.2002)

PCT

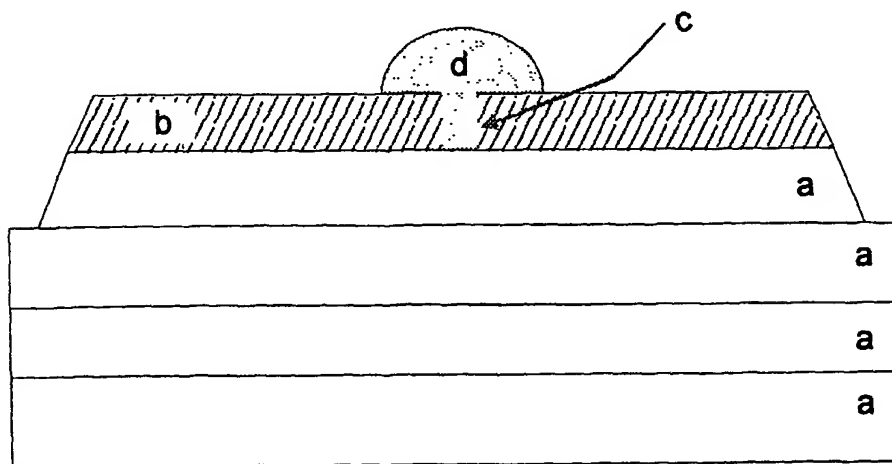
(10) Número de Publicación Internacional
WO 02/095434 A1

- (51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: G01R 33/09
- (21) Número de la solicitud internacional: PCT/ES02/00222
- (22) Fecha de presentación internacional:
10 de Mayo de 2002 (10.05.2002)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:
200101152 21 de Mayo de 2001 (21.05.2001) ES
- (71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo
US): CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS [ES/ES]; C/Serrano, 117,
28006 MADRID (ES).
- (72) Inventores; e
- (75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): GARCÍA
GARCÍA, Nicolás [ES/ES]; LABORATORIO DE FÍSICA
DE SISTEMAS PEQUEÑOS Y NANOTECNOLOGÍA,
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS, C/Serrano, 144, 28006 MADRID (ES).
MUÑOZ SANCHEZ, Manuel [ES/ES]; CTRO. TEC-
NOL. FÍSICAS L. TORRES QUEVEDO, CONSEJO
SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS,
C/Serrano, 144, 28006 MADRID (ES).
- (74) Mandatario: REPRESA SÁNCHEZ, Domingo; Con-
sejo Superior de Investigaciones Científicas, Oficina de
Transferencia de Tecnología, C/Serrano, 113 - 2ª planta,
28006 MADRID (ES).
- (81) Estados designados (nacional): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: MAGNETIC SENSOR BASED ON BALLISTIC MAGNETORESISTANCE USING A PINHOLE MULTILAYER SYSTEM

(54) Título: SENSOR MAGNETICO BASADO EN MAGNETORESISTENCIA BALISTICA MEDIANTE MULTICAPAS Y PINHOLES



(57) Abstract: The invention relates to method of producing magnetic sensors based on ballistic magnetoresistance using pinhole multilayer systems. The multilayers used can take the form of a combination of layers of materials having different conductive and magnetic properties. The pinholes employed for constriction purposes can be integrated into the multilayer system or incorporated later using different methods. The invention is characterised in that nanometric-sized electric contacts are produced between nanometric-sized systems: thin magnetic layers and clusters. According to the invention, BMRS sensors are provided with the necessary stability and stiffness for use in devices. Moreover, said invention can be used to produce sensors having a resistance and sensitivity desired in accordance with the application thereof.

[Continúa en la página siguiente]

WO 02/095434 A1



CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional

(84) **Estados designados (regional):** patente ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), patente euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), patente europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(57) **Resumen:** Se propone una configuración para la construcción de sensores magnéticos basados en la magnetorresistencia balística basada en el uso de sistemas de multicapas y defectos (pinholes). Las multicapas utilizadas puede ser una combinación de capas de materiales con distintas propiedades conductoras así como magnéticas. Los pinholes utilizados como constricción pueden ser intrínsecos al sistema de multicapas o pueden ser inducidos a posteriori mediante diversos métodos. El resultado importante es que se realizan contactos eléctricos de tamaño nanométrico entre sistemas de tamaño nanométrico: clusters (agregados) y capas delgadas magnéticas. Esta configuración proporciona a los sensores BMRS la estabilidad y rigidez necesaria para su uso en dispositivos, así como la posibilidad de obtener una resistencia y sensibilidad deseada en función de la aplicación a la que éstos sean destinados.

SENSOR MAGNETICO BASADO EN MAGNETORESISTENCIA BALISTICA MEDIANTE MULTICAPAS Y PINHOLES

OBJETO DE LA INVENCIÓN

5 La presente invención describe un método para crear contactos eléctricos de tamaño nanométrico estables y que presentan un alto valor de la magnetoresistencia (variación de la resistencia al paso de una corriente eléctrica que presenta un conductor eléctrico ante la aplicación de un campo magnético externo) ante campos magnéticos de baja intensidad.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

La necesidad de sensores de campo magnético de mayor sensibilidad, resolución y de mayor velocidad de respuesta ha dado lugar a un gran interés, científico y tecnológico, por sistemas que cambian el valor de su resistencia eléctrica ante la presencia de campos magnéticos externos.

15 Existe una gran variedad de sistemas que presentan dicho efecto magnetoresistivo, y con un amplio espectro en los valores de respuesta.

Un gran avance en el desarrollo de sensores de campo magnético basados en la magnetoresistencia viene dado por el descubrimiento de la
20 *Magnetoresistencia Balística* (N. García, M. Muñoz and Y.-W. Zhao. *Magnetoresistance in excess of 200% in Ballistic Ni Nanocontacts at Room Temperature and 100 Oe. "Physical Review Letters", Volume 82, number 14 pag 2923 (1999); SENSOR MAGNETICO PRODUCIDO POR UNA CONSTRICCION. Solicitud de Patente Española P9802091. Solicitud internacional WO 00/22448.*). Dichos sistemas presentan valores de la
25 magnetoresistencia de hasta un 300% a temperatura ambiente y campos magnéticos de 100 Oe. El único inconveniente de estos sistemas es la inestabilidad mecánica que presentan lo que los hace operativos a lo mas durante algunos minutos.

30 El problema de la estabilidad se mejoro mediante la producción de los nanocontactos mediante electroquímica (N. García, H. Rohrer, I. G. Saveliev and Y.-W. Zhao. *Negative and Positive Magnetoresistance Manipulation in*

an Electrodeposited Nanometer Ni Contact. *"Physical Review Letters"*, Volume 85, number 14 pag 3053 (2000); Manipulacion de la magnetoresistencia mediante la aplicación de pulsos de corriente y campo magnético externo. Solicitud de patente española P200000411.)

- 5 Estos contactos son estables durante días, pero aun así están lejos de la estabilidad deseada en un dispositivo.

En la presente invención se presenta un método mediante el cual es posible la fabricación de contactos eléctricos de tamaño nanométrico, estables y con gran respuesta magnetoresistiva.

10

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

- Los sistemas magnetoresistivos basados en la magnetoresistencia balística (BMRS) anteriormente citados constan fundamentalmente de dos *reservoirs* magnéticos unidos por un contacto eléctrico de tamaño nanométrico (fig. 1), de ser de dimensiones menores o similares a la de la longitud de onda del electrón.

Esta invención describe un sistema en el que es posible realizar dicho contacto entre dos *reservoirs* magnéticos que cumple los requisitos de tamaño y estabilidad deseada.

- 20 Se propone el uso de multicapas conductoras (a en fig. 2), recubiertas por una capa de material no conductor o aislante (b en fig. 2). El grosor de esta capa puede ser de unas dimensiones similares o menores a la longitud de onda del electrón. Dicha capa aislante tiene defectos (pinholes) en el sentido de que en determinado punto (c en fig. 2) (o puntos) dicha capa es conductora. Estos defectos pueden ser intrínsecos a la forma de preparación de la capa aislante o pueden ser inducidos a posteriori.

- 25 Sobre este defecto se deposita (mediante evaporación de metal o electroquímicamente, por citar algunos de los posibles métodos) material conductor (d), de manera que es posible el hacer circular una corriente eléctrica entre las capas conductoras y este material depositado a través del defecto de la capa aislante. Las dimensiones del defecto de la capa aislante vienen determinado por las condiciones en las que se quiera utilizar el dispositivo, o por
- 30

la resistencia eléctrica que este haya de tener, pero en general se puede decir que han de ser tales que la conducción entre las multicapas y el material depositado sobre dicho defecto ha de ser balística.

- Esta configuración tiene todos los elementos requeridos por un sensor BMRS (los dos reservoirs y la constricción) y proporciona una rigidez tal que el sistema es indefinidamente estable y por lo tanto se puede aplicar en cualquier tipo de dispositivo.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

- 10 **Figura 1:** Se muestra la configuración más sencilla así como los elementos necesarios de un sensor BMRS (sensor magnético basado en la magnetorresistencia balística). Estos elementos son dos reservoir magnéticos (R_M) unidos por una constricción (C) que puede ser magnética o no y de propiedades conductoras a determinar en función de la aplicación.
- 15 **Figura 2:** Esquema del sistema propuesto en la presente invención. En (a) se representan las multicapas que puede ser una única capa o varias de ellas. En caso de ser varias de ellas pueden ser conductoras, aislantes o semiconductoras o una combinación de ellas. Así mismo se puede combinar las propiedades magnéticas de estas capas utilizando capas de materiales
- 20 magnéticos blandos, materiales magnéticos duros o materiales no magnéticos. Mediante (b) se representa la capa que en principio se propone aislante pero podría utilizarse materiales semiconductores e incluso conductores. El defecto en esta capa viene representado por (c) y el material depositado a posteriori mediante (d).
- 25 **Figura 3:** Imagen obtenida mediante Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) del cluster (agregado) de material magnético depositado, mediante métodos electroquímicos, sobre la capa aislante en las muestras utilizadas para demostrar la viabilidad de la presente invención.
- 30 **Figura 4:** Resultados de las medidas realizadas en el Laboratorio de Física de Sistemas Pequeños y Nanotecnología en los que se pone de manifiesto la dependencia de la resistencia eléctrica del sistema aquí descrito en función del campo magnético aplicado.

EJEMPLO DE REALIZACIÓN

En el Laboratorio de Física de Sistemas Pequeños y Nanotecnología del Consejo Superior de Investigaciones Científicas se han realizado los experimentos previos que confirman la viabilidad del sistema anteriormente descrito.

Las muestras utilizadas constan de un sistema de multicapas a continuación descrito: un sustrato de silicio de forma que proporcione rigidez a la muestra; una capa de óxido térmico de silicio que aísla eléctricamente el sustrato de silicio de las siguientes capas conductoras; una combinación de capas de materiales conductores magnéticos y no magnéticos, estas capas hacen que la resistencia eléctrica de esta combinación de capas sea considerablemente menor que la resistencia del pinhole así como ayudan a determinar la magnetización de la capa inmediatamente anterior a la capa de óxido; finalmente una capa de níquel.

Sobre esta última capa de níquel se deposita una capa de aluminio. Se ha experimentado con distintos grosores de aluminio, variando desde unas décimas de nanómetros hasta varios nanómetros.

Todas las anteriores capas se depositan sobre el óxido de silicio en un sistema de ultra alto vacío lo que hace que éstas sean de gran pureza química. Así mismo la orientación de la superficie del silicio y por tanto del óxido de silicio, es tal que las capas depositadas se pueden considerar perfectamente planas hasta niveles atómicos.

Una vez depositadas todas las capas anteriormente citadas se han seguido dos métodos para transformar la capa de aluminio en óxido de aluminio. La primera es inyectar oxígeno en el sistema de ultra alto vacío, lo que permite controlar el nivel de oxidación del aluminio. Y la segunda, más rudimentaria pero igualmente funcional, es dejar el sistema expuesto al oxígeno atmosférico.

El siguiente punto es inducir los pinholes en la capa de óxido de aluminio. Para ello se sumerge la muestra en un electrolito, habitualmente una disolución de sulfato de níquel. Se aplica un voltaje entre las capas

conductoras y un electrodo sumergido en la disolución. De esta forma, si los defectos existen en la capa de óxido de aluminio, los iones de níquel migran a los lugares que ocupan dichos defectos y se produce una electrodeposición de níquel en esos lugares. Se suele limitar la superficie del óxido de aluminio expuesta al electrolito de manera que es posible controlar el número de defectos (habitualmente uno).

Si dichos defectos no existen se pueden inducir aplicando un voltaje un poco mayor de forma que se produzca una ruptura eléctrica permanente. Se repite nuevamente el proceso anteriormente descrito y se deposita el níquel.

10 En ocasiones después de la deposición de níquel se cambia el electrolito por una disolución de sulfato de cobre para depositar ahora cobre sobre el níquel lo que previene de la oxidación de este último.

15 En la figura 4 se puede apreciar los resultados de los experimentos realizados en el laboratorio anteriormente mencionado. En la figura (a) se aprecia como existe una relajación de la resistencia eléctrica de la muestra así como una dependencia con el campo magnético aplicado. En la figura (b) se muestra la dependencia con el campo magnético tras normalizar los datos de la figura (a).

REIVINDICACIONES

1. Se propone un método para realizar sensores magnetoresistivos basados en la magnetorresistencia balística caracterizado por el uso de multicapas conductoras eléctricas y magnéticas recubiertas por una capa de material aislante con defectos intrínsecos sobre los que se deposita material conductor magnético.
2. Se propone un sensor basado en la reivindicación 1 de aplicación en cabezas de lectura-escritura en sistemas de almacenamiento magnético.
3. Un método basado en la reivindicación 1 en el que las multicapas es una combinación de capas conductoras no magnéticas, conductoras magnéticas, aislantes magnéticas, aislantes no magnéticas, semiconductoras magnéticas o no magnéticas, o una combinación de todas las anteriores.
4. Un método basado en las reivindicaciones 1 y 3 en la que la capa de material aislante tiene defectos intrínsecos o inducidos.
5. Un método basado en las reivindicaciones 1, 3 y 4 en el que la capa de material aislante se sustituye por un material semiconductor.
6. Un método basado en las reivindicaciones 1, y reivindicaciones de 3 a 5 en el que los defectos en el semiconductor se inducen mediante la variación de la concentración del material dopante en el semiconductor.
7. Un método basado en las reivindicaciones 1 y reivindicaciones 3 a 6 en el que el material depositado es conductor, aislante, semiconductor, o una combinación de éstos.

8. Un método basado en las reivindicaciones 1 y reivindicaciones 3 a 7 en el que el material depositado es magnético o no magnético o una combinación de los anteriores.
- 5 9. Un método basado en la reivindicación 1 y reivindicaciones 1 a 8 en el que el material depositado se deposita por métodos electroquímicos.
10. Un método basado en la reivindicación 1 y reivindicaciones 3 a 8 en el que el material depositado es una partícula o conglomerado de partículas, magnéticas o no magnéticas, conductoras, aislantes o semiconductoras o una combinación de las anteriores.
- 10 11. Un método basado en la reivindicación 1 y reivindicaciones 3 a 10 en el que el material depositado se deposita mediante técnicas de evaporación de metales.
- 15

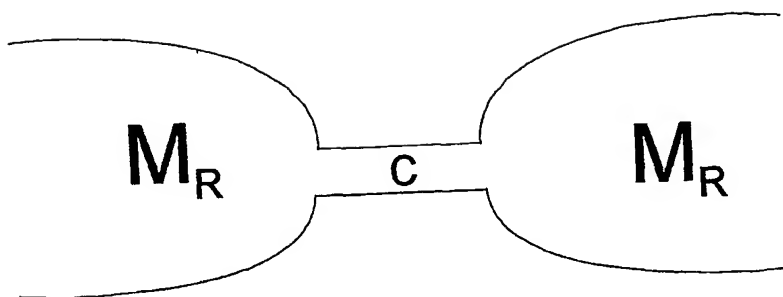


Figura 1

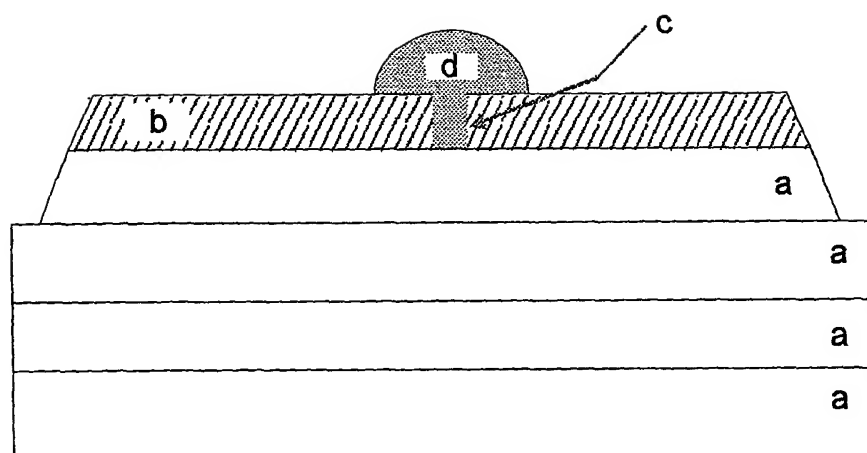
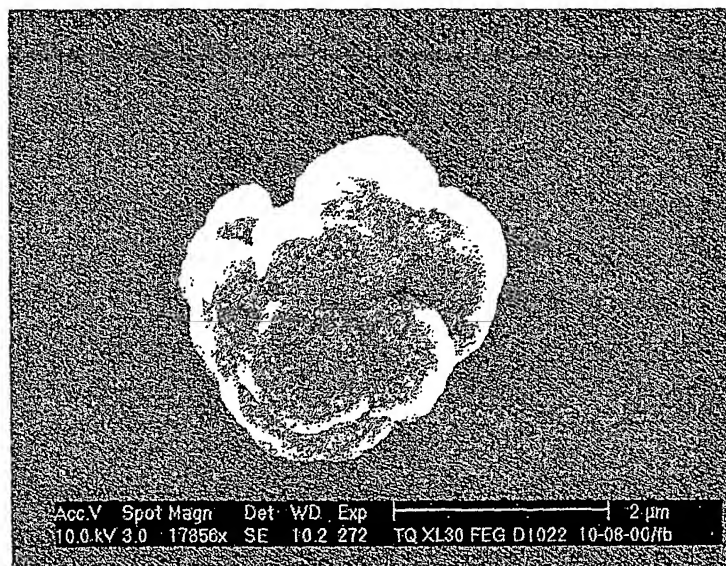


Figura 2

**Figura 3**

4/4

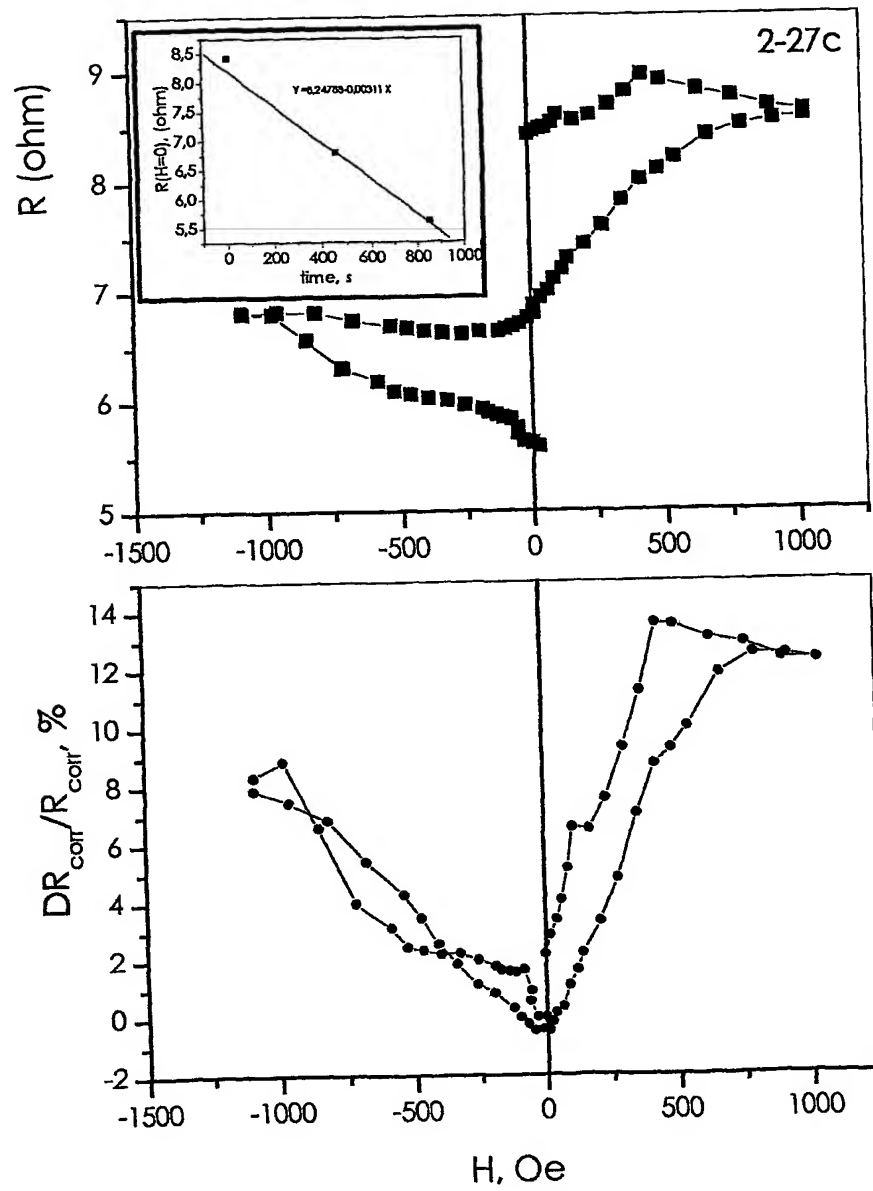


Figura 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES/02/00222

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
CIP⁷ G01R 33/09 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
CIP⁷ G01R 33/09		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EPODOC, WPI, PAJ, OEPMPAT		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	MUÑOZ et al. "Ballistic magnetoresistance in a nanocontact between a Ni cluster and a magnetic thin film" 29.10.2001. Applied Physics Letters, American Institute of Physics. Vol. 79, n° 18, pages 2946-2948	1-4, 7-10
X	WO 9747982 A (PHILIPS) 18.12.1997, pages 1, lines 1-8; page 4, lines 30- page 5, line 2; pages 9; drawings 4-6	1-4, 7-11 5,6
Y	US 6011674 A (NAKATANI et al.) 04.01.2000, abstract	5,6
A	GARCIA. "Conducting ballistic magnetoresistance and tunneling magnetoresistance: Pinholes and tunnel barriers" 28.08.2000. Applied Physics Letters, American Institute of Physics. Vol. 77, n° 9, pages 1351-1353	1,4,7,8,9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
23 August 2002		2 September 2002 02.09.2002
Name and mailing address of the ISA/ O.E.P.M.		Authorized officer JAVIER OLALDE SANCHEZ
Facsimile No. C/Panamá 1, 28071 Madrid, España. n° de fax +34 91 3495304		Telephone No. + 34 91 3495496

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/ES/02/00222

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9747982 A	18.12.1997	JP 11510911 T	21.09.1999
		EP 0843827 A	27.05.1998
		US 5936402 A	10.08.1999
US 6011674 A	04.01.2000	US 2002018325 A	14.02.2002
		US 6278593 B	21.08.2001
		US 5726837 A	10.03.1998
		US 5390061 A	14.02.1995
		JP 4123306 A	23.04.1992
		JP 4103014 A	06.04.1992
		JP 4103013 A	06.04.1992
		JP 4042417 A	13.02.1992

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES/02/00222

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP ⁷ G01R 33/09

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)

CIP ⁷ G01R 33/09

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, WPI, PAJ, OEPMPAT

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones
P,X	MUÑOZ et al. "Ballistic magnetoresistance in a nanocontact between a Ni cluster and a magnetic thin film" 29.10.2001. Applied Physics Letters, American Institute of Physics. Vol. 79, n° 18, páginas 2946-2948	1-4, 7-10
X Y	WO 9747982 A (PHILIPS) 18.12.1997, página 1, líneas 1-8; página 4, línea 30-página 5, línea 12; página 9; figuras 4-6	1-4, 7-11 5,6
Y	US 6011674 A (NAKATANI et al.) 04.01.2000, resumen	5,6
A	GARCIA. "Conducting ballistic magnetoresistance and tunneling magnetoresistance: Pinholes and tunnel barriers" 28.08.2000. Applied Physics Letters, American Institute of Physics. Vol. 77, n° 9, páginas 1351-1353	1,4,7,8,9

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familia de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional: 23 de agosto de 2002

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

02 SEP 2002

02.09.02

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

Funcionario autorizado: JAVIER OLALDE SÁNCHEZ

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.
n° de fax +34 91 3495304

n° de teléfono + 34 91 3495496

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°

PCT/ES/02/00222

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
WO 9747982 A	18.12.1997	JP 11510911 T EP 0843827 A US 5936402 A	21.09.1999 27.05.1998 10.08.1999
US 6011674 A	04.01.2000	US 2002018325 A US 6278593 B US 5726837 A US 5390061 A JP 4123306 A JP 4103014 A JP 4103013 A JP 4042417 A	14.02.2002 21.08.2001 10.03.1998 14.02.1995 23.04.1992 06.04.1992 06.04.1992 13.02.1992